

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-328137

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.CI.

C23C 16/50  
B65D 25/14  
C08J 7/04  
H05H 1/24  
// C08L101:00

(21)Application number : 2002-135327

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
TSURU GAKUEN

(22)Date of filing : 10.05.2002

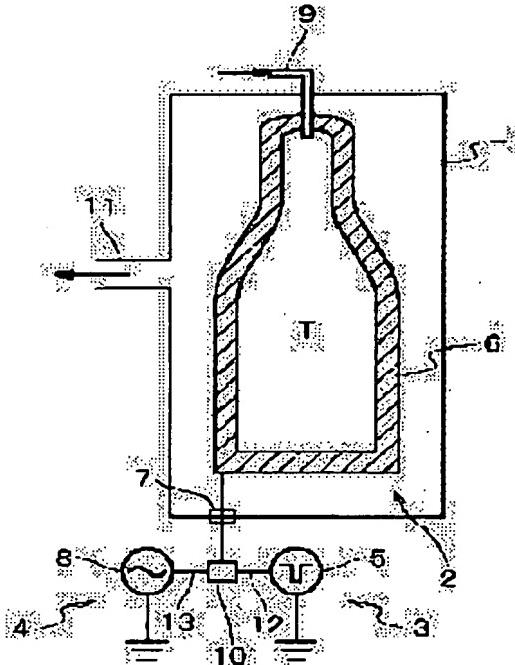
(72)Inventor : YOSHIDA MITSUHIRO  
ASAHARA YUJI  
KATSURA TOSHIAKI  
TANAKA TAKESHI  
TAKAGI TOSHINORI

## (54) FILM FORMING DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make film quality control and film forming efficiency compatible.

**SOLUTION:** To the electrode 6 arranged in a vacuum container 1 to which gas is introduced, a negative DC pulse voltage 12 and a positive bias voltage 13 are supplied. The bias voltage 13 is applied to the electrode 6 at time intervals of the timewise adjacent two DC pulse voltages 12, 12. The bias voltage 13 can be supplied as the positive voltage of a bipolar pulse voltage. With the ion sheath of plasma effectively formed by the bias voltage, by a relative deposit on a processing face with a plasma CVD and ion infusion through the application of a negative DC pulse voltage, a control variable is increased to two by the independent control of the bias voltage and the DC pulse voltage, making the film forming efficiency and the film quality control compatible.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-328137

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.CI.

C23C 16/50  
B65D 25/14  
C08J 7/04  
H05H 1/24  
// C08L101:00

(21)Application number : 2002-135327

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
TSURU GAKUEN

(22)Date of filing : 10.05.2002

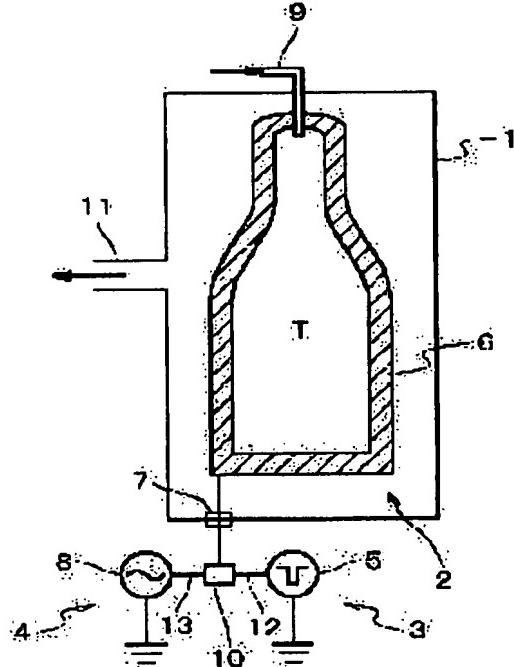
(72)Inventor : YOSHIDA MITSUHIRO  
ASAHARA YUJI  
KATSURA TOSHIAKI  
TANAKA TAKESHI  
TAKAGI TOSHINORI

## (54) FILM FORMING DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make film quality control and film forming efficiency compatible.

**SOLUTION:** To the electrode 6 arranged in a vacuum container 1 to which gas is introduced, a negative DC pulse voltage 12 and a positive bias voltage 13 are supplied. The bias voltage 13 is applied to the electrode 6 at time intervals of the timewise adjacent two DC pulse voltages 12, 12. The bias voltage 13 can be supplied as the positive voltage of a bipolar pulse voltage. With the ion sheath of plasma effectively formed by the bias voltage, by a relative deposit on a processing face with a plasma CVD and ion infusion through the application of a negative DC pulse voltage, a control variable is increased to two by the independent control of the bias voltage and the DC pulse voltage, making the film forming efficiency and the film quality control compatible.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] It is membrane-formation equipment said processing object of whose it has the vacuum housing into which gas is introduced, and the electrode arranged in said vacuum housing, and a negative direct-current pulse voltage and alternating voltage are supplied, said alternating voltage is impressed to said electrode between [ of said two direct-current pulse voltages which adjoins each other in time ] time, said alternating voltage and said direct-current pulse voltage are independently controlled by said electrode, a processing object is electrically joined to said electrode, and is the hollow container of the food grade of a dielectric.

[Claim 2] Membrane formation equipment of claim 1 with which the gas for membrane formation is introduced into the interior of said hollow container.

[Claim 3] Said direct-current pulse voltage is membrane formation equipment of claim 1 which is a part of bipolar pulse voltage.

[Claim 4] The bipolar pulse power source which is arranged on the outside of said vacuum housing and outputs said bipolar pulse voltage, It has further the AC power supply which is arranged on the outside of said vacuum housing and outputs said alternating voltage, and the junction arranged between said direct-current pulse power sources and said electrodes. Said AC power supply It is membrane formation equipment of claim 3 which connects with said electrode through said junction, and said junction controls interrelatively said direct-current pulse voltage and said alternating voltage in time, and is supplied to said electrode.

[Claim 5] The vacuum housing into which gas is introduced, and the electrode arranged in said vacuum housing, It has the AC power supply which is arranged on the outside of said vacuum housing and supplies alternating voltage to said electrode, and the direct-current pulse power source which supplies a negative direct-current pulse voltage to said electrode. Said alternating voltage It is membrane formation equipment which it was impressed by said electrode between [ of said two direct-current pulse voltages which adjoins each other in time ] time, and said alternating voltage and said direct-current pulse voltage were controlled independently, and has connected said AC power supply to the power-source source through a transformer.

[Claim 6] Said direct-current pulse power source is membrane formation equipment of claim 5 connected to the power-source source through a transformer.

[Claim 7] Said direct-current pulse power source is membrane formation equipment of claim 6 which is the bipolar pulse power source which outputs a bipolar pulse voltage.

[Claim 8] Said direct-current pulse power source is membrane formation equipment of claim 5 which is the bipolar pulse power source which outputs a bipolar pulse voltage.

[Claim 9] For the 2nd duty of said direct-current pulse voltage which it is made to serve a double purpose as the same power source, and are the 1st duty of the forward side pulse voltage of said bipolar pulse voltage, and a negative side pulse voltage of said bipolar pulse voltage both, said AC power supply and said direct-current pulse power source are membrane formation equipment of claim 5 by which it is controlled and the ratio of said 1st duty and said 2nd duty is controlled.

[Claim 10] Said forward side pulse voltage is membrane formation equipment of claim 9 smaller than said negative side pulse voltage.

[Claim 11] A processing object is membrane formation equipment of one claim chosen from claims 5-10 which touch said electrode directly and are combined with said electrode.

[Claim 12] It is membrane formation equipment of one claim which said processing object is a hollow container, and said gas is introduced into said hollow container, and is chosen from claims 5-11 to which said

electrode surrounds the whole \*\*\*\* of said hollow container.

[Claim 13] Said processing object is membrane formation equipment of one claim chosen from claims 5-12 which are a resin film, a resin sheet, a resin monolayer plate, a resin multilayer plate, a resin irregularity side formation plate, a metal monolayer plate, a metal multilayer plate, a metal irregularity side formation plate, a dielectric film, a dielectric sheet, a dielectric monolayer plate, a dielectric multilayer plate, a dielectric irregularity side formation plate, a machine element, and one element chosen from the set which uses engine components as an element.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the membrane formation equipment which forms the film in homogeneity by the plasma-CVD method to various fields especially about membrane formation equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] membrane formation equipment is like the improvement of the mechanical strength by an improvement of the enclosure engine performance by the improvement of permeability, and improvement of the degree of hardness of a surface layer by forming the film in various fields like a resin bottle, a resin film, and a substrate -- various -- it is used for Oshi for refining of physical and chemical and mechanical physical properties. The plasma-CVD method (modified chemical vapor deposition) which compounds 1 or 2 or more chemical matter on a field in vacuum evaporation by generation of the plasma, or is deposited in multilayer as such membrane formation equipment is learned.

[0003] Drawing 10 introduces material gas 103 for the chemical which the inner surface of the resin container 101 is made to deposit into the resin container 101 through the tubed hole aperture internal electrode 102, supplies alternating current power to the external electrode 104 surrounding the resin container 101 from the RF power source (RF generator) 105, and shows the well-known CVD method membrane formation equipment which forms the film in the inner surface of the resin container 101 by the plasma P generated in the resin container 101 by the alternating current power. As shown in drawing 11, the electromagnet for plasma confinement is used for such membrane formation equipment in many cases.

[0004] Drawing 12 introduces microwave into the microwave resonator 108 which hangs the resin container 106 inside and equips the interior with the dielectric tubing 107 from the microwave generator 109, generates the plasma to the perimeter or inner surface of the resin container 106, and shows other well-known membrane formation equipments which form the film in the inner surface of the resin container 106.

[0005] Such well-known membrane formation equipment forms the film according to the CVD process using the plasma generated by impression of an alternating current (RF) electrical potential difference. The parameter which can be set up for control of the alternating current input control power is restricted to electrode structure and input control power, and well-known membrane formation equipment has a limit in dynamic control of input control power. A thing like membranous adhesion, membranous dense nature, and a membranous degree of hardness for which chemical and physical and mechanical physical properties are controlled simultaneously, and satisfactory physical properties are realized on the film is theoretically difficult for such a limit.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is to offer the membrane formation equipment which can establish the technique of realizing improvement in membranous. Other technical problems of this invention are to offer the membrane formation equipment which can reconcile membranous control and processing speed control.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The means for solving a technical problem is expressed as follows. The account of \*\* of a number, the notation, etc. is carried out to the technical matter which appears during the expression with parenthesis (). give the number, a notation, etc. to the technical matter currently especially expressed by the technical matter which constitutes the gestalt or two or more examples of at least one operation in two or more gestalten of operation of this invention, or two or more examples, and the drawing

corresponding to the gestalt or example of the operation -- it is in agreement with a \*\*\*\*\* reference number, a reference designator, etc. Such a reference number and the reference designator clarify response and pons delivery with a technical matter given in a claim, the gestalt of operation, or the technical matter of an example. Such a response and pons delivery do not mean that a technical matter given in a claim is limited to the gestalt of operation, or the technical matter of an example, and is interpreted.

[0008] The membrane formation equipment by this invention constitutes the vacuum housing (1) into which gas is introduced, and the electrode (6) arranged in a vacuum housing (1). A negative direct-current pulse voltage (12) and alternating voltage (13) are supplied to an electrode (6). Alternating voltage (13) is impressed to an electrode (6) between [ of two direct-current pulse voltages (12) which adjoin each other in time ] time. Joining a processing object (T) to an electrode (6) electrically, a processing object (T) is the hollow container of the food grade of a dielectric.

[0009] A forward electrical potential difference (bias voltage) generates the ion sheath of the plasma effectively, by the uniform deposition to the processing side by plasma CVD, and the ion implantation by impression of a negative direct-current pulse voltage, a control variable can increase to two by independent control of a forward electrical potential difference and a negative direct-current pulse voltage, and a membrane formation rate and membranous control can be reconciled. Although the well-known equipment using the auto-bias decided by electrode structure and input control power for food container processing cannot control an auto-bias and input control power independently, this invention was released from the constraint nature of well-known equipment, and has realized effective processing of the hollow container of a food grade.

[0010] A direct-current pulse voltage may be used as a part of bipolar pulse voltage. In this case, a forward electrical potential difference is inserted between adjacent negative direct-current pulse voltages, and control of alternating voltage (13) may be controlled as a forward side electrical potential difference of alternating voltage. The forward side pulse voltage of a bipolar pulse voltage and the negative side pulse voltage of that may be controlled independently. Independent control may be performed about each of time-of-day sequence spacing of a time series pulse, pulse width, and the height of a pulse. Two control variables are controlled by each in respect of time-of-day sequence spacing of a time series pulse, pulse width, and the height of a pulse, a control parameter increases, and control of coexistence with a membrane formation rate and membranous control becomes more effective.

[0011] The junction (10) arranged between the direct-current pulse power source (5) which is arranged on the outside of a vacuum housing (1) and outputs a direct-current pulse voltage (12), the AC power supply (8) which is arranged on the outside of a vacuum housing (1) and outputs alternating voltage (13), a direct-current pulse power source (5), and an electrode (6) is arranged. AC power supply (8) is connected to an electrode (6) through junction (10). Junction (10) has the function which controls interrelatively a direct-current pulse voltage (12) and alternating voltage (13) in time, and is supplied to an electrode (6), and, naturally supplies independently a direct-current pulse voltage (12) and alternating voltage (13) to an electrode (6).

[0012] An electrode (6) is touched directly and the processing object (T) which is a food container in the air can be combined with an electrode (6). A processing object (T) is a hollow container, gas is introduced into a hollow container and an electrode (6) surrounds the whole \*\*\*\* of a hollow container. Such spatial arrangement enables effective membrane formation to the inner surface of a hollow container.

[0013] The electrode with which the name by this invention is arranged in the vacuum housing (1) into which gas is introduced, and a vacuum housing (1) (6), The AC power supply which is arranged on the outside of a vacuum housing (1) and supplies alternating voltage (13) to an electrode (6) (8), It consists of direct-current pulse power sources (5) which supply a negative direct-current pulse voltage to an electrode (6), alternating voltage is impressed to an electrode (6) between [ of two direct-current pulse voltages which adjoin each other in time ] time, and alternating voltage and a direct-current pulse voltage are controlled independently.

Especially, it is important for AC power supply (8) to have connected with the power-source source through a transformer (14). By addition of a transformer (14), continuous alternating voltage or long duration-alternating voltage can be supplied. As for having connected with the power-source source (17) through a transformer (16), a direct-current pulse power source (5) raises the degree of freedom of control further. Control of membrane formation of various articles is possible for this invention so that the degree which control of alternating current pulse width is more free, and is restrained by the configuration or construction material of a processing object may be low and it may be later mentioned by addition of a transformer.

[0014] It is effective to use the bipolar pulse power source (5) which is arranged on the outside of a vacuum housing (1) and outputs a direct-current pulse voltage (12). In this case, AC power supply and said direct-current pulse power source are made to serve a double purpose as the same power source, and both the 1st duty of the forward side pulse voltage of a bipolar pulse voltage and the 2nd duty of the direct-current pulse voltage which is a negative side pulse voltage of that bipolar pulse voltage are controlled, and the ratio of the 1st duty and the 2nd duty is controlled. Control of such duty makes lower the degree restrained by the configuration or construction material of a processing object. It is an effective example of control that a forward side pulse voltage is smaller than a negative side pulse voltage (12).

[0015] A processing object (T') is not restricted to a hollow container (T) as stated above. A resin film, A resin sheet, a resin monolayer plate, a resin multilayer plate, a resin irregularity side formation plate, a metal monolayer plate, Although it is a metal multilayer plate, a metal irregularity side formation plate, a dielectric film, a dielectric sheet, a dielectric monolayer plate, a dielectric multilayer plate, a dielectric irregularity side formation plate, a machine element, and one element chosen from the set which uses engine components as an element, what is not illustrated here is effective.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Corresponding to drawing, as for the gestalt of operation of the membrane formation equipment by this invention, a vacuum housing and a plasma generator are used for plasma production. As shown in drawing 1 with the vacuum housing 1, the plasma generator 2 is arranged. The plasma generator 2 consists of a plasma production machine 3 for impregnation which generates the plasma for ion implantations, performs electric acceleration for an ion implantation, and pours ion into a processing object T, and a plasma production machine 4 for membrane formation which generation of the plasma is assisted in the non-spread field of the plasma, and the amount of the excitation kind and radical of the plasma is increased, and forms membranes to the processing object T by chemical gaseous-phase membrane formation (CVD method). The plasma production machine 4 for membrane formation is the same in [ as the plasma production machine of well-known equipment ] physical operation, and an RF generator is used.

[0017] Impregnation is that ion (instantiation: an electron is removed although it is atomic ion and molecular ion) invades into an inside surface or the thin film layer under membrane formation from the front face of a processing object T here, and membrane formation is adhering to the front face of a processing object T, or the front face of the thin film under membrane formation in vacuum evaporation in a vacuum-environment.

[0018] The plasma production machine 3 for impregnation is formed from the processing-object junction electrode 6 which joins to the direct-current pulse power source 5 and a processing object T electrically, lays a processing object T, and electrode-izes the processing object itself. The processing-object junction electrode 6 is connected to the direct-current pulse power source 5 which is arranged in a vacuum housing 1 and arranged on the outside of a vacuum housing 1 through the current installation terminal 7 with which the wall of a vacuum housing 1 is equipped. The plasma production machine 4 for membrane formation is formed from RF generator (RF) 8 and the processing-object junction electrode 6. The processing-object junction electrode 6 of the plasma production machine 4 for membrane formation is shared as it is, and the processing-object junction electrode 6 of the plasma production machine 3 for impregnation of the processing-object junction electrode 6 of the plasma production machine 3 for impregnation is the same as the processing-object junction electrode 6 of the plasma production machine 4 for membrane formation in identity.

[0019] The vacuum housing 1 is grounded. RF generator 8 is connected to the processing-object junction electrode 6 through the current installation terminal 7. A gas inlet 9 and gas exhaust 11 are established in the vacuum housing 1. The processing-object junction electrode 6 has the inner surface configuration spatially surrounded in adhesion to a processing object T with this gestalt of operation, and is an electric nonconductor like a dielectric.

[0020] Junction 1 is interposed between the current installation terminal 7 and the direct-current pulse power source 5. The same junction 1 is interposed between the current installation terminal 7 and RF generator 8. Junction 1 compounds the alternating current (pulse) power 13 which is the direct-current pulse power 12 and the output of RF generator 8 which are an output of the direct-current pulse power source 5, and supplies the synthetic power to the processing-object junction electrode 6 through the current installation terminal 7. Both the direct-current pulse power source 5 and RF generator 8 are grounded. Junction 1 controls the relative time difference of the direct-current pulse power 12 and alternating current power 13.

[0021] Thus, the processing-object junction electrode 6 shared in identity is a basic electrode which generates the plasma around a processing object T with the plasma production vessel 3 for impregnation, and is a bias electrode for increasing the plasma energy of the plasma auxiliary (on simultaneous target), and stabilizing the plasma statically or dynamically and controlling it by increasing the plasma consistency of the plasma to generate auxiliary.

[0022] Drawing 2 (a) and (b) show the desirable power wave of the direct-current pulse power source 5 and RF generator 8. As shown in drawing 2 (b), the direct-current pulse power source 5 generates the direct-current pulse 12 whose direct-current negative electrical potential difference is V and the pulse width of whose is t1 a period (charging time) t2. RF generator 8 generates the alternating current pulse 13 periodically or continuously. As rf conditions for the alternating current pulse 13, a frequency is set as f, peak voltage is set as K, and pulse width is set as t3. The direct-current pulse 12 starts by the standup time of day of the alternating current pulse 13, or the time lag of unit pulse width deltat.

[0023] Convention membrane formation conditions are controllable by adjusting the parameter which constitutes such negative electrical-potential-difference pulse conditions and rf conditions, and adjusting ion-implantation energy distribution, an energy peak, and a plasma consistency. By adjusting the duty ratio defined with the number of repeats of the pulse of the period t2 of the direct-current pulse power 12, the membrane formation rate which is the ion flux by which incidence is carried out to unit time amount at a processing object T can be controlled still more effectively. The charge transfer rate on the front face of the processing object T (in this case, insulator) which affects the pulse width t1 of the direct-current pulse 12, and the charge dissolution rate resulting from the collision with a processing object T and the particle in the plasma are taken into consideration, and the magnitude of such a parameter is defined.

[0024] The width of face of the direct-current pulse 12 is the order of mus-ms, and, as for the electrical potential difference, it is desirable that it is about dozens of kV at the maximum. However, the peak value of the current is adjusted so that it may become below the set point of a circuitry element. the repeat width of face t2 of the direct-current pulse 12 -- several 100pps(es)- it is desirable that it is extent of thousands pps(es).

[0025] Into a vacuum housing 1, the gas for membrane formation and the gas for plasma excitation (instantiation: argon) are introduced, and the direct-current pulse power 12 and alternating current power 13 are supplied to the processing-object junction electrode 6 on impression conditions as stated above from the direct-current pulse power source 5 and RF generator 8.

[0026] Drawing 3 has illustrated the electric conductor as construction material of a processing object T. Plasma P occurs in homogeneity along the front face of a processing object T the boundary region of a processing object T, or near [ its ] the circumference by proper setting out of the impression condition, and setting out of the gas pressure with which there are not ununiformity discharge and arcing and high tension is maintained.

[0027] The direct-current pulse 12 has the electric capacity which generates Plasma P to the near field of the front face of a processing object T by the self-discharge by the high voltage of this very thing. The alternating current pulse 13 which generates bias voltage increases further the excitation energy of the plasma generated by the direct-current pulse 12, and increases the amount of an excitation kind and a radical that it is auxiliary and over a very wide area. The plasma sheath formed of the self-discharge of the direct-current pulse 12 impressed to the same electrode 6 as the electrode 6 which makes the plasma generate under existence of the plasma has the configuration corresponding to the shape of surface type of a processing object T, and forms in the surface of the processing object (instantiation-ET bottle) T of a variously different configuration (instantiation: concavo-convex field configuration) the electric acceleration field which drives a cation into homogeneity.

[0028] The plasma is generated around the processing object T of the conductor electrically joined to the processing-object junction electrode 6 and the processing-object junction electrode 6. It precedes with the direct-current pulse 12 in time, and the alternating current pulse 13 is impressed to the processing-object junction electrode 6. The direct-current pulse 12 is impressed to the processing-object junction electrode 6 by the time lag of deltat in time to impression of the alternating current pulse 13. The surrounding cation and surrounding electron of Plasma P of a processing object T receive electrostatic force. The ionized cation is powerfully accelerated toward a processing object T with the ion sheath resulting from it being powerfully opposed from near the processing object T a front face or near [ its ] the front face, keeping away from a processing object T, a cation being attracted by the processing object T, and an electron remaining around a processing object T. Thus, the cation accelerated is injected into the front face of a processing object T, and is

vapor-deposited. Auxiliary impression of the alternating current pulse controlled to the direct-current pulse power 12 controlled can weaken the control constraint nature of a control parameter, can raise the setting-out free nature of a control condition, and can perform the control dynamically in 1 treatment process.

[0029] Between the direct-current pulses 12 of a period t2, the radical which is the excitation kind which the ion sheath was canceled and was activated by afterglow in Plasma P, and exists near the processing object T arrives at the front face of a processing object T efficient, and promotes film formation. Thus, according to this invention, a new matter layer with adhesion (it corresponds to chemical effectiveness) and dense nature (it corresponds to physical effectiveness) can be formed in the front face of a processing object T at high speed according to the compound effectiveness of the physical effectiveness which is impregnation-membrane formation, and the chemical effectiveness which is vacuum evaporationo-membrane formation.

[0030] Drawing 4 shows other gestalten of operation of the membrane formation equipment by this invention. Although RF generator 8 of the gestalt of previous statement of operation is omitted, this gestalt of operation is the point that the direct-current pulse power source 5 is changed, and differs from the gestalt of previous statement of operation. the direct-current pulse power source 5 of this gestalt of operation -- not the direct-current pulse of only a negative electrical potential difference but positive/negative -- BAIPORA direct-current pulse power is outputted. While the forward electrical-potential-difference pulse of the processing-object junction electrode 6 is impressed, the plasma occurs around a processing object T by the forward electrical-potential-difference pulse, and formation of the film by CVD is promoted by the plasma. Impression of the negative electrical-potential-difference pulse immediately after forward electrical-potential-difference impression assists discharge.

[0031] Drawing 5 shows the control gestalt of the bipolar direct-current pulse of the direct-current pulse power source 5. The forward electrical potential difference is direct-current-ized with this gestalt of operation. The direct-current pulse power 12 is formed from the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 and the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2. The forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 can raise a membrane formation rate by canceling the electric are recording accumulated by the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2 to a processing object T by the inner surface of the processing-object junction electrode 6 of a processing object T. The electrical-potential-difference absolute value of drawing 5 (a) of the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 and the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2 is equal, and it shows the control gestalt to which the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 is located in the middle of the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2 which is adjacent two in time.

[0032] The electrical-potential-difference absolute value of drawing 5 (b) of the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 is smaller than the electrical-potential-difference absolute value of the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2, and it shows the control gestalt to which the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 is located in the middle of two adjacent negative side electrical-potential-difference pulses 12-2 in time. By rationalizing the ratio of relative electrical-potential-difference reinforcement, rationalization of the dissolution degree of ion are recording can be enabled, and a membrane formation rate, membranous adhesion ability, and the membranous dense engine performance can be raised in control.

[0033] The electrical-potential-difference absolute value of drawing 5 (c) of the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 is smaller than the electrical-potential-difference absolute value of the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2. And the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 is not located in the middle of two adjacent negative side electrical-potential-difference pulses 12-2 in time. The time amount width of face which the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2 precedes in time to the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 It differs from the time amount width of face which the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 precedes in time to the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2. Especially the time amount width of face that the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2 precedes in time to the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 is wider than the time amount width of face which the forward side electrical-potential-difference pulse 12-1 precedes in time to the negative side electrical-potential-difference pulse 12-2, and the timing and its dissolution degree of ion are recording are controlled.

[0034] it restricts to the control gestalt shown in drawing 5 -- not having -- both pulse 12- each duty, ion are

recording timing, and the timing of an ion are recording dissolution are controllable by modification of the time consistency of 1 and 2.

[0035] Drawing 6 shows the gestalt of operation of other membrane formation equipments by this invention. this gestalt of operation -- the direct-current pulse power source 5 of the gestalt corresponding to drawing 1 of operation -- positive/negative -- it differs from the gestalt corresponding to drawing 1 of operation at the point changed into the BAIPORA direct-current pulse power source 5. As for this gestalt of operation, the further forward direct-current (bias) electrical potential difference is added to the direct-current pulse voltage of the gestalt corresponding to drawing 1 of operation. This gestalt of operation controls a forward electrical potential difference more finely, by the increment in the number of control parameters, can boil a membrane formation rate, membranous adhesion ability, and the membranous dense engine performance, respectively, and can raise them more. The increment in the number of control parameters promotes validation of membrane formation processing of various articles, without restricting processing-object T to the hollow container T of a dielectric.

[0036] Drawing 7 shows the gestalt of further others of operation of the membrane formation equipment by this invention. RF generator 8 of this gestalt of operation is offered as a continuation RF power source or a long duration pulse RF power source. The power-source source 15 and an isolation transformer 14 accompany RF generator 8. This gestalt of operation can extend the charging time value for plasma production by making a pulse train or a long duration pulse generate as alternating current power 13. It is necessary to insulate RF generator 8 by the isolation transformer 14 with this gestalt of the operation with which the direct-current pulse power 12 and alternating current power 13 lap in time by extension of the charging time value by controlling the charging time value of alternating current power 13 by several microseconds - continuation.

[0037] Drawing 8 shows the gestalt of further others of operation of the membrane formation equipment by this invention. \*\*\*\* of operation is the point that the direct-current pulse power source 5 is insulated, and adjustable DC power supply 18 are added to RF generator 8, and differs from the gestalt of drawing 7 of operation. Other power-source sources 17 and other isolation transformers 16 are added. The isolation transformer 16 is interposed between the direct-current pulse power source 5 and the power-source source 17. The adjustable dc output which an isolation transformer 14 outputs is inputted into RF generator 8, and is outputted from RF generator 8 as it is. Adjustable direct current power is further mixed by the alternating current direct-current hybrid power with which it connects with juxtaposition and the direct-current pulse power source 5 and RF generator 8 are constituted, and the processing-object junction electrode 6 is supplied. By the addition of an isolation transformer 16, the hybrid charge of continuation adjustable direct current power is possible. The electrical potential difference by continuation direct current is impressed to the processing-object junction electrode 6 by the hybrid charge of continuation adjustable direct current power, and plasma production can be stabilized further.

[0038] An ion implantation is possible in the time zone when negative continuation bias is impressed to the processing-object junction electrode 6 by adjustable DC power supply 18 at, and the direct-current pulse power 12 is not impressed, and this gestalt of operation can pour in ion by the high tension to which the electrical potential difference was raised more, while the direct-current pulse power 12 is impressed, and the maintenance and its improvement in the membranous quality at the time of high-speed membrane formation are possible for it.

[0039] operation of membrane formation equipment according [ drawing 9 ] to this invention -- further -- others -- \*\*\*\*\*ing) -- \*\*\*\* . This gestalt of operation is the point that RF generator 8 of drawing 8 is omitted, and differs from the gestalt of drawing 8 of operation. This gestalt of operation is common in all the gestalten of operation of the membrane formation equipment by this invention for the point that positive/negative direct-current pulse power is impressed to the processing-object junction electrode 6 at BAIPORA, discharge is controlled by forward direct-current pulse power, and an ion implantation is realized by negative direct-current pulse power, although the number of control parameters decreases compared with the gestalt of drawing 8 of operation.

[0040] Membraneous quality (a physical property like adhesion, dense nature, and hard nature) and processing speed are prescribed by the relative difference of the duty of the direct-current pulse power 12, the pulse width of the direct-current pulse power 12, the duty of alternating current power 13, the time difference between the direct-current pulse power 12 and alternating current power 13, the pulse voltage of the direct-current pulse power 12, the pulse voltage of alternating current power 13, and the pulse voltage of the direct-current pulse

power 12 and the pulse voltage of alternating current power 13. It increases in power, and according to buildup of a variable, the combination of control of a control parameter can increase the number of more controlled-system variables, and can control two or more membranous qualities and processing speed by the combination of alternating current power 13 and the direct-current pulse power 12 on a simultaneous target. Gas pressure is set up hard and besides control of processing speed (membrane formation rate) proper because of evasion of a discharge arc.

[0041] Impressing a negative electrical-potential-difference pulse or a bipolar pulse, and alternating voltage to the processing-object junction electrode 6 which is the same electrode draws the ion (cation) of the plasma to the negative electrical-potential-difference impression electrode 6, and the negative charge of the negative electrical-potential-difference impression electrode 6 distributes to homogeneity in response to the ambient atmosphere of the surrounding plasma by the front face or inner surface of the processing-object junction electrode 6, and the plasma is generated where the field is met. While direct current voltage is pulse-sized, an idle period exists and self-repulsion distribution and a set of the electron of the front face of the processing-object junction electrode 6 are repeated, a cation crashes into the front face of a processing object T, and the ion-implantation effectiveness is demonstrated. Thus, deposition and impregnation are compatible and the film which is dense-like and is adhesion-like is formed in a processing object T. The ion sheath with which impression of the negative electrical potential difference under plasma existence is formed in accordance with the configuration of a container turns a cation to a processing object T, promotes acceleration of equal acceleration to the front face of processing-object T', and promotes the homogeneity of impregnation. Thus, a membrane formation rate and membranous quality are equalized in all the fields of Men of processing-object T', and membranous quality improves also in respect of homogeneity. Such effectiveness is strong especially when a processing object is a configuration complicated in three dimension. As a processing object which receives strong effectiveness especially, the inner surface coat of a PET bottle is illustrated suitably.

[0042] Bombardment [ with the ion sheath formed like previous statement / the wall front face of a container whose cation is processing-object T' ] when processing-object T' is an electric insulation body simultaneous -- a charge storage -- surface potential -- the forward direction -- shifting -- just -- being alike -- the pulse width of the negative pulse voltage which it may \*\*\*\* to the coming ion and is impressed, although restricted to the charge dissolution time amount by the collision of other particles etc. whenever [ charge transfer / on the front face of an insulator ] That the limit is eased by control of the period of impression of a forward electrical-potential-difference pulse and impression of alternating voltage are other effectiveness which accompanies this invention. There is such no limit to a conductive processing object.

[0043] The membrane formation equipment by this invention has the following effectiveness gestalt.  
(1) A negative electrical-potential-difference direct-current pulse and the forward electrical potential difference of the time zone when the negative electrical-potential-difference direct-current pulse is not impressed are impressed to an electrode, by the repeat of two operations with the deposition by the plasma-CVD effectiveness of forward electrical-potential-difference impression, and impregnation by the cation acceleration effectiveness of negative electrical-potential-difference impression, the number of control parameters increases, improvement in membranous quality is possible and improvement in the membranous quality at the time of the high-speed right film can be expected further. A forward electrical potential difference can be obtained as a pulse by the side of forward [ of a bipolar direct-current pulse ]. Here, it is the current in which the concurrency control of the pulse number per unit time amount, pulse width, and the height of a pulse is possible, and generally the square wave digitized is illustrated and a direct current is not a sine wave form current of an alternating current.  
[0044] (2) By impression of alternating current power and a forward electrical-potential-difference pulse, the membrane formation rate by the plasma CVD based on discharge along a processing side can be improved, and the ion-implantation effectiveness can realize improvement in membranous adhesion and dense nature.  
[0045] (3) By impression of alternating voltage, and impression of bipolar direct current voltage, plasma normal is strengthened at the time of forward electrical-potential-difference impression, progress of a CVD process is promoted, and discharge assistance and an ion implantation can be promoted by negative electrical-potential-difference impression, forming an ion sheath and forming a uniform plasma layer in a processing side.  
(4) Impression of adjustable type direct current voltage realizes a continuous ion implantation, by addition of negative electrical-potential-difference pulse impression, a high-tension ion implantation is possible and improvement and a physical-properties (membranous quality) improvement of a membrane formation rate can

be reconciled effectively.

[0046]

[Example] The electrode 6 shown in drawing 1 is covered with an insulator or a ground electrode, and is shielded for evasion of discharge of the membrane formation to an electrode, and an electrode. A gas inlet 9 is drawn into a vacuum housing 1. If a processing object T is an electric conductor, a processing object T will serve as the processing-object junction electrode 6. The edge in the vacuum housing 1 of a gas inlet 9 does not enter into the processing-object junction electrode 6 for prevention of an excessive discharge in gases and carbon contamination, and does not enter into the processing object T which is a container. As for a vacuum housing 1, that by which the degree of vacuum in it may be high-vacuum-ized from the 4th power of minus of 10 is used. The negative electrical potential difference of the width of face of mus-ms is impressed to the processing-object junction electrode 6. The direct-current pulse power source 5 is grounded by the ground. While the direct-current pulse power 12 has stopped (it does not exist), alternating current power 13 is impressed to the processing-object junction electrode 6. the repeat of the direct-current pulse power 12, and the repeat of alternating current power 13 -- several 100pps(es)- it is extent of thousands pps(es). The gestalt of operation shown in drawing 1 and drawing 2 is limited and applied to processing of a container.

[0047]

[Effect of the Invention] The membrane formation equipment by this invention can control membranous quality and membrane formation by buildup of a control variable.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

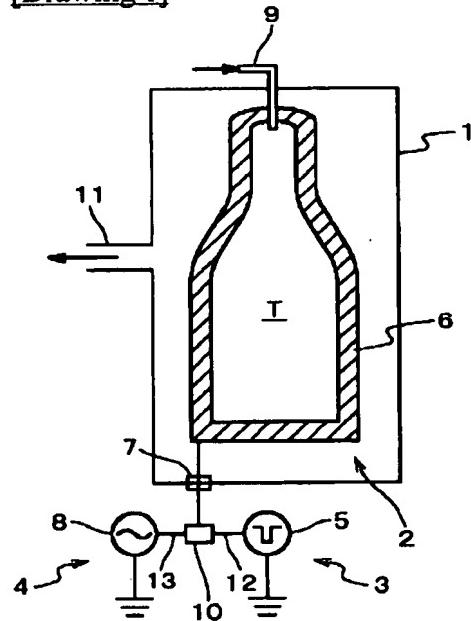
JPO and NCIPi are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

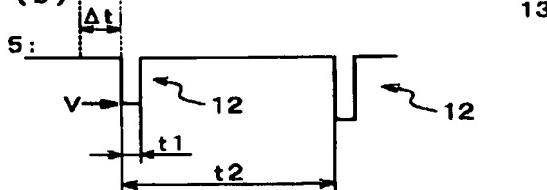
---

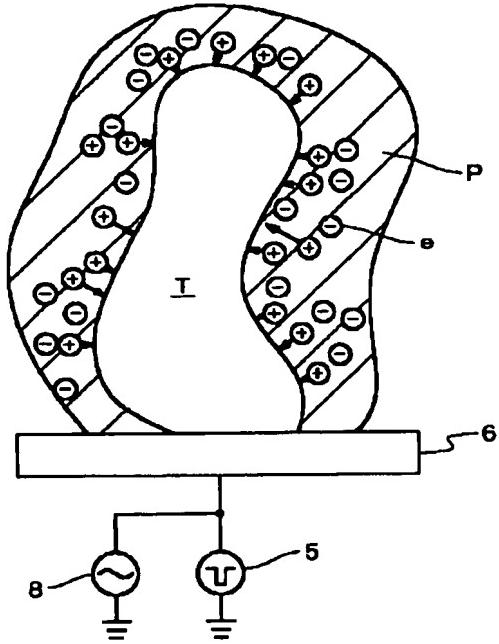
**[Drawing 1]****[Drawing 2]**

(a)

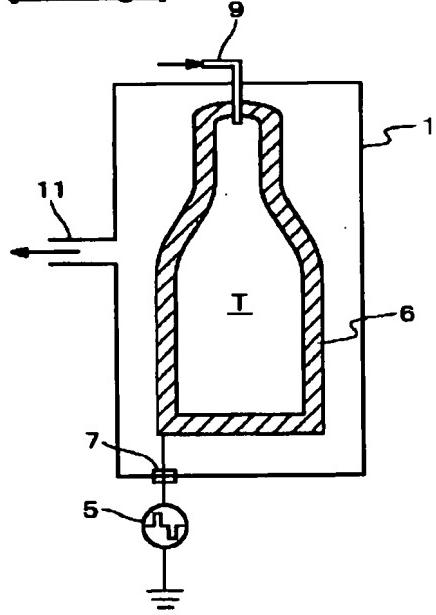


(b)

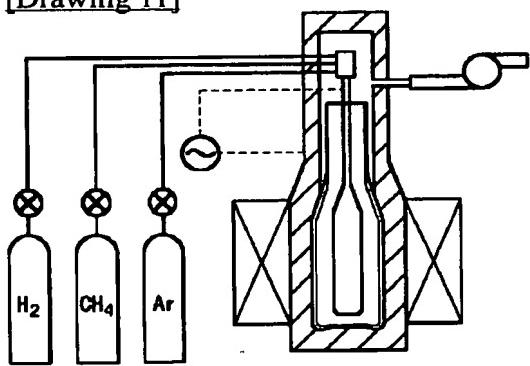
**[Drawing 3]**

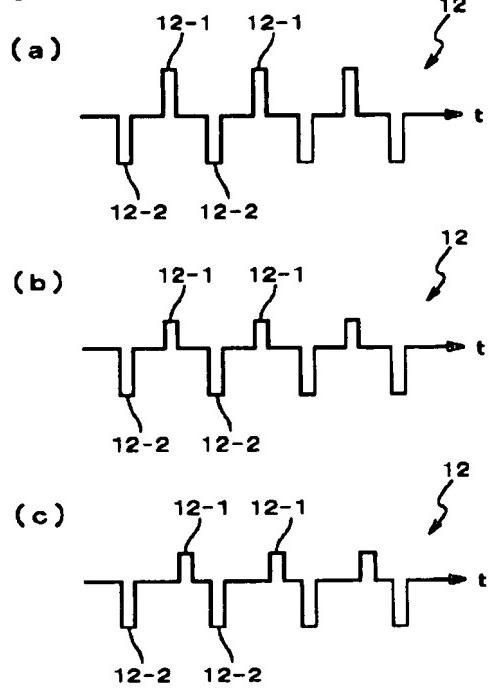
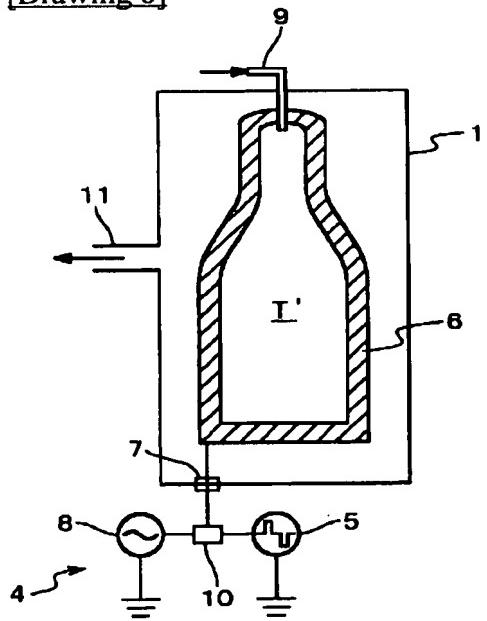


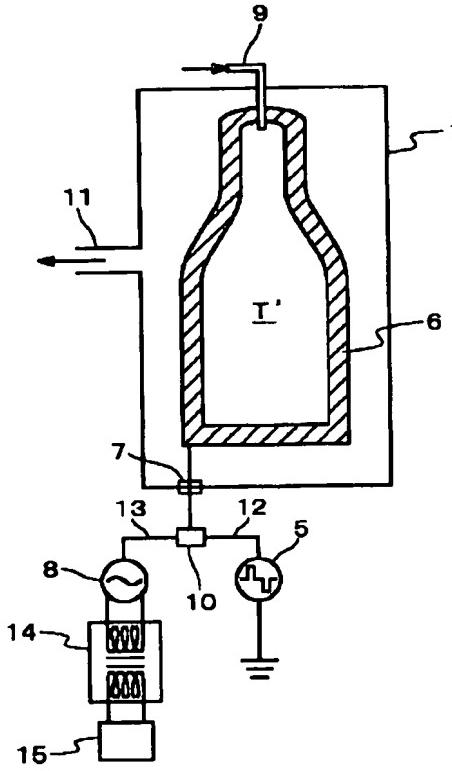
[Drawing 4]



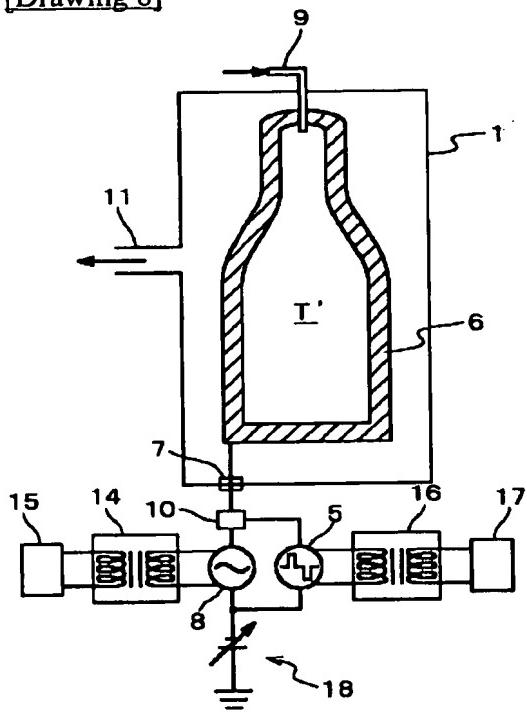
[Drawing 11]



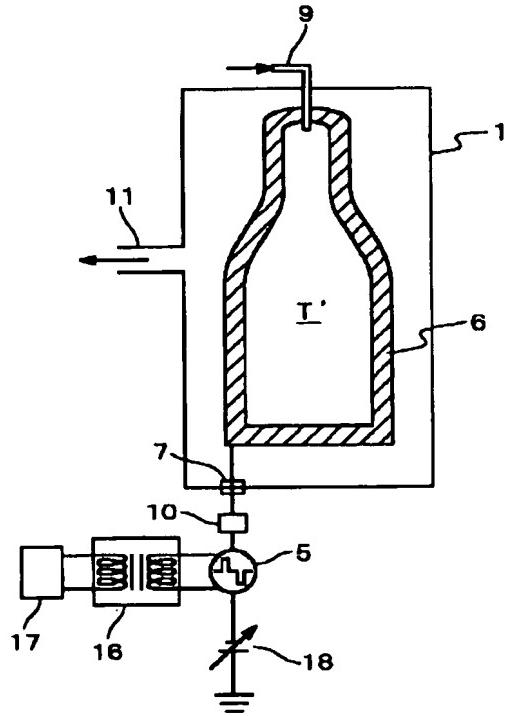
[Drawing 5][Drawing 6][Drawing 7]



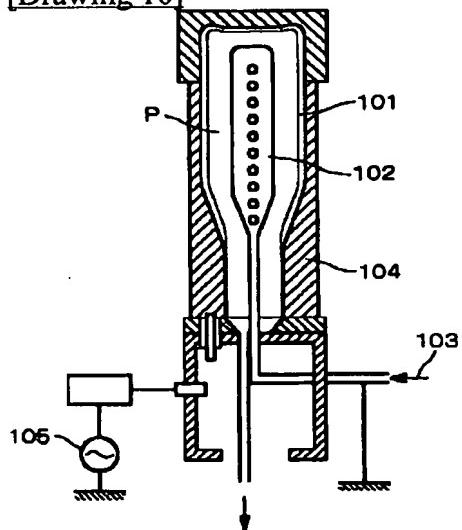
[Drawing 8]



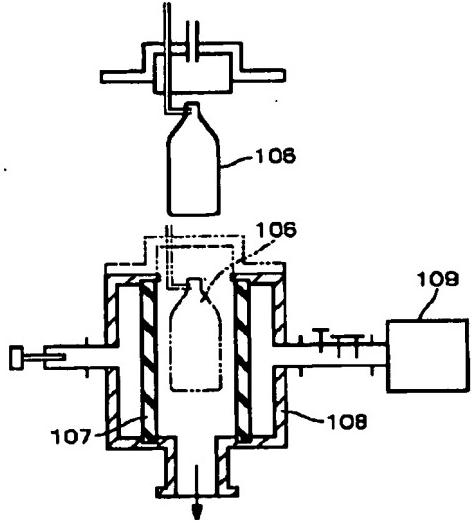
[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Drawing 12]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-328137

(P2003-328137A)

(43)公開日 平成15年11月19日 (2003.11.19)

(51)Int.Cl.  
C 23 C 16/50  
B 65 D 25/14  
C 08 J 7/04  
H 05 H 1/24

識別記号  
C 23 C  
B 65 D  
C 08 J  
H 05 H

F I  
C 23 C 16/50  
B 65 D 25/14  
C 08 J 7/04  
H 05 H 1/24

テマコト(参考)  
3 E 0 6 2  
Z 4 F 0 0 6  
CERA 4 K 0 3 0  
CEZ

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 11 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2002-135327(P2002-135327)

(22)出願日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社  
東京都港区港南二丁目16番5号

(74)上記1名の代理人 100102864

弁理士 工藤 実

(71)出願人 595115592

学校法人鶴学園  
広島県広島市佐伯区三宅二丁目1-1

(74)上記1名の代理人 100102864

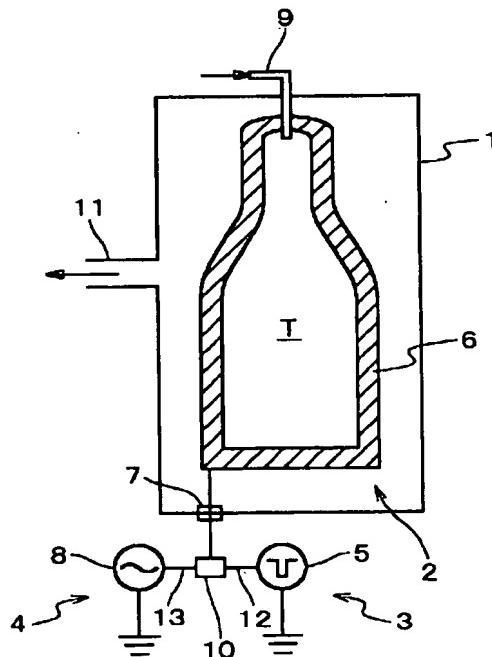
弁理士 工藤 実 (外1名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 成膜装置

(57)【要約】

【課題】膜質制御と成膜制御を両立させること。  
【解決手段】ガスが導入される真空容器1の中に配置される電極6には、負の直流パルス電圧12と正のバイアス電圧13が供給される。バイアス電圧13は、時間的に瞬り合う2つの直流パルス電圧12、12の時間的間で電極6に印加される。バイアス電圧13は交流電圧又はバイポーラパルス電圧の正側電圧として供給され得る。バイアス電圧によりプラズマのイオンシースを効果的に生成してプラズマCVDによる処理面に対する均一な堆積と、負の直流パルス電圧の印加によるイオン注入により、バイアス電圧と直流パルス電圧の独立的制御により制御変数が2つに増大して、成膜速度と膜質制御とを両立させることができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガスが導入される真空容器と、前記真空容器の中に配置される電極とを具え、前記電極には、負の直流バルス電圧と交流電圧が供給され、前記交流電圧は、時間的に隣り合う2つの前記直流バルス電圧の時間的間で前記電極に印加され、前記交流電圧と前記直流バルス電圧は独立に制御され、処理対象は前記電極に電気的に接合し、前記処理対象は誘電体の食品用の中空容器である成膜装置。

【請求項2】前記中空容器の内部に成膜用のガスが導入される請求項1の成膜装置。

【請求項3】前記直流バルス電圧は、バイポーラバルス電圧の一部である請求項1の成膜装置。

【請求項4】前記真空容器の外側に配置され前記バイポーラバルス電圧を出力するバイポーラバルス電源と、前記真空容器の外側に配置され前記交流電圧を出力する交流電源と、

前記直流バルス電源と前記電極との間に配置される接合器とを更に具え、

前記交流電源は、前記接合器を介して前記電極に接続され、

前記接合器は、前記直流バルス電圧と前記交流電圧とを時間的に相関的に制御して前記電極に供給する請求項3の成膜装置。

【請求項5】ガスが導入される真空容器と、前記真空容器の中に配置される電極と、前記真空容器の外側に配置され前記電極に交流電圧を供給する交流電源と、

前記電極に負の直流バルス電圧を供給する直流バルス電源とを具え、

前記交流電圧は、時間的に隣り合う2つの前記直流バルス電圧の時間的間で前記電極に印加され、前記交流電圧と前記直流バルス電圧は独立に制御され、

前記交流電源はトランスを介して電源ソースに接続している成膜装置。

【請求項6】前記直流バルス電源はトランスを介して電源ソースに接続している請求項5の成膜装置。

【請求項7】前記直流バルス電源は、バイポーラバルス電圧を出力するバイポーラバルス電源である請求項6の成膜装置。

【請求項8】前記直流バルス電源は、バイポーラバルス電圧を出力するバイポーラバルス電源である請求項5の成膜装置。

【請求項9】前記交流電源と前記直流バルス電源は、同一の電源として兼用され、

前記バイポーラバルス電圧の正側バルス電圧の第1デューティと、前記バイポーラバルス電圧の負側バルス電圧である前記直流バルス電圧の第2デューティとはともに制御され、且つ、前記第1デューティと前記第2デュー

2

ティの比が制御されている請求項5の成膜装置。

【請求項10】前記正側バルス電圧は、前記負側バルス電圧よりも小さい請求項9の成膜装置。

【請求項11】処理対象は、前記電極に直接に接して前記電極に結合する請求項5～10から選択される1請求項の成膜装置。

【請求項12】前記処理対象は中空容器であり、前記ガスは前記中空容器の中に導入され、前記電極は前記中空容器の概ねの全体を包囲する請求項5～11から選択される1請求項の成膜装置。

【請求項13】前記処理対象は、樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂単層平板、樹脂多層平板、樹脂凹凸面形成板、金属単層平板、金属多層平板、金属凹凸面形成板、誘電体フィルム、誘電体シート、誘電体単層平板、誘電体多層平板、誘電体凹凸面形成板、機械要素、エンジン部品を要素とする集合から選択される1要素である請求項5～12から選択される1請求項の成膜装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

20 【発明の属する技術分野】本発明は、成膜装置に関し、特に、多様な面に対して均一にプラズマCVD法により膜を形成する成膜装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】成膜装置は、樹脂ボトル、樹脂フィルム、基板のように多様な面に膜を形成することにより、気体透過性の改善による封入性能の改善、表面層の硬度の改善による機械的強度の改善のような多様な物理的、化学的、機械的物性の改質のために多様に用いられている。このような成膜装置として、プラズマの生成により蒸着的に1又は2以上の化学的物質を面上で合成し、又は、多層的に堆積するプラズマCVD法（化学的気相堆積法）が知られている。

【0003】図10は、樹脂容器101の内面に堆積させる化学物質を筒状穴開き内部電極102を通して原料ガス103を樹脂容器101の中に導入し、樹脂容器101を囲む外部電極104にRF電源（高周波電源）105から交流電力を供給し、その交流電力により樹脂容器101の中に生成されるプラズマPにより樹脂容器101の内面に膜を形成する公知のCVD法成膜装置を示している。このような成膜装置は、図11に示されるように、プラズマ閉じ込め用電磁石を用いることが多い。

【0004】図12は、樹脂容器106を内部に吊し内部に誘電体管107を備えるマイクロ波共振器108にマイクロ波発生器109からマイクロ波を導入し、樹脂容器106の周囲又は内面にプラズマを生成して、樹脂容器106の内面に膜を形成する公知の他の成膜装置を示している。

【0005】公知のこのような成膜装置は、交流（高周波）電圧の印加により生成するプラズマを利用したCVDプロセスにより膜を形成している。公知の成膜装置

は、その交流入力パワーの制御のために設定することができるパラメータが、電極構造と入力パワーとに限られていて、入力パワーのダイナミックな制御に制限がある。このような制限は、膜の密着性と、膜の稠密性と、膜の硬度のような化学的、物理的、機械的物性を同時に制御して満足な物性を膜に実現することが原理的に困難である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、膜質向上を実現する技術を確立することができる成膜装置を提供することにある。本発明の他の課題は、膜質制御と処理速度制御を両立させることができる成膜装置を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】その課題を解決するための手段が、下記のように表現される。その表現中に現れる技術的事項には、括弧()つきで、番号、記号等が添記されている。その番号、記号等は、本発明の実施の複数の形態又は複数の実施例のうちの少なくとも1つの実施の形態又は複数の実施例を構成する技術的事項、特に、その実施の形態又は実施例に対応する図面に表現されている技術的事項に付せられている参照番号、参照記号等に一致している。このような参照番号、参照記号は、請求項記載の技術的事項と実施の形態又は実施例の技術的事項との対応・橋渡しを明確にしている。このような対応・橋渡しは、請求項記載の技術的事項が実施の形態又は実施例の技術的事項に限定されて解釈されることを意味しない。

【0008】本発明による成膜装置は、ガスが導入される真空容器(1)と、真空容器(1)の中に配置される電極(6)とを構成している。電極(6)には、負の直流パルス電圧(12)と交流電圧(13)が供給される。交流電圧(13)は、時間的に隣り合う2つの直流パルス電圧(12, 12)の時間的間で電極(6)に印加される。処理対象(T)は電極(6)に電気的に接合し、処理対象(T)は誘電体の食品用の中空容器である。

【0009】正電圧(バイアス電圧)によりプラズマのイオンシースを効果的に生成してプラズマCVDによる処理面に対する均一な堆積と、負の直流パルス電圧の印加によるイオン注入とにより、正電圧と負の直流パルス電圧の独立的制御により制御変数が2つに増大して、成膜速度と膜質制御とを両立させることができる。電極構造と入力パワーとにより決まる自己バイアスを利用する食品容器処理用の公知装置は、自己バイアスと入力パワーとを独立に制御することができないが、本発明は公知装置の拘束性から解放され、食品用の中空容器の有効な処理を実現している。

【0010】直流パルス電圧は、バイポーラパルス電圧の一部として利用され得る。この場合、隣り合う負の直

流パルス電圧の間に正電圧が挿入され、交流電圧(1)の制御は交流電圧の正側電圧として制御され得る。バイポーラパルス電圧の正側パルス電圧とその負側パルス電圧は、独立に制御され得る。独立的制御は、時系列パルスの時刻順序間隔、パルス幅、パルスの高さのそれぞれに関して実行され得る。2制御変数はそれぞれに時系列パルスの時刻順序間隔、パルス幅、パルスの高さの点で制御され、制御パラメータが増大し、成膜速度と膜質制御との両立の制御がより効果的になる。

【0011】真空容器(1)の外側に配置され直流パルス電圧(12)を出力する直流パルス電源(5)と、真空容器(1)の外側に配置され交流電圧(13)を出力する交流電源(8)と、直流パルス電源(5)と電極(6)との間に配置される接合器(10)とが配置されている。交流電源(8)は、接合器(10)を介して電極(6)に接続される。接合器(10)は、直流パルス電圧(12)と交流電圧(13)とを時間的に相関的に制御して電極(6)に供給する機能を有し、当然に、直流パルス電圧(12)と交流電圧(13)とを独立に電極(6)に供給する。

【0012】中空の食品容器である処理対象(T)は、電極(6)に直接に接して電極(6)に結合することができる。処理対象(T)は中空容器であり、ガスは中空容器の中に導入され、電極(6)は中空容器の概ねの全体を包囲する。このような空間的配置は、中空容器の内面に対する効果的な成膜を可能にしている。

【0013】本発明による名称は、ガスが導入される真空容器(1)と、真空容器(1)の中に配置される電極(6)と、真空容器(1)の外側に配置され電極(6)に交流電圧(13)を供給する交流電源(8)と、電極(6)に負の直流パルス電圧を供給する直流パルス電源(5)とから構成され、交流電圧は、時間的に隣り合う2つの直流パルス電圧の時間的間で電極(6)に印加され、交流電圧と直流パルス電圧は独立に制御されている。特に、交流電源(8)はトランス(14)を介して電源ソースに接続していることが重要である。トランス(14)の追加により、連続的交流電圧又は長時間的交流電圧を供給することができる。直流パルス電源(5)はトランス(16)を介して電源ソース(17)に接続していることは、制御の自由度を更に向上させる。本発明は、トランスの追加により、交流パルス幅の制御がより自由であり、処理対象の形状又は材質に拘束される度合いが低く、後述されるように多様な物品の成膜の制御が可能である。

【0014】真空容器(1)の外側に配置され直流パルス電圧(12)を出力するバイポーラパルス電源(5)を用いることが効果的である。この場合、交流電源と前記直流パルス電源は、同一の電源として兼用され、バイポーラパルス電圧の正側パルス電圧の第1デューティと、そのバイポーラパルス電圧の負側パルス電圧である

直流パルス電圧の第2デューティとはともに制御され、且つ、第1デューティと第2デューティの比が制御されている。このようなデューティの制御は、処理対象の形状又は材質に拘束される度合いをより低くする。正側パルス電圧が負側パルス電圧(12)よりも小さいことは、効果的な制御例である。

【0015】処理対象(T')は、既述の中空容器(T)に限られず、樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂単層平板、樹脂多層平板、樹脂凹凸面形成板、金属単層平板、金属多層平板、金属凹凸面形成板、誘電体フィルム、誘電体シート、誘電体単層平板、誘電体多層平板、誘電体凹凸面形成板、機械要素、エンジン部品を要素とする集合から選択される1要素であるが、ここに例示されていないものも有効である。

## 【0016】

【発明の実施の形態】図に対応して、本発明による成膜装置の実施の形態は、プラズマ生成のために真空容器とプラズマ発生器が用いられる。その真空容器1とともに、図1に示されるように、プラズマ発生器2が配置されている。プラズマ発生器2は、イオン注入用プラズマを生成しイオン注入のための電気的加速を行ってイオンを処理対象Tに注入する注入用プラズマ生成器3と、そのプラズマの非拡散領域でプラズマの生成を補助して、そのプラズマの励起種・ラジカルの量を増大させ化学的気相成膜(CVD法)によりその処理対象Tに成膜を行う成膜用プラズマ生成器4とから構成されている。成膜用プラズマ生成器4は、公知装置のプラズマ生成器と物理作用的に同じであり、高周波電源が用いられる。

【0017】ここで、注入は、処理対象Tの表面から内側の表層又は成膜中の薄膜層にイオン(例示:原子イオン、分子イオンであるが電子は除かれる)が侵入することであり、成膜は、処理対象Tの表面又は成膜中の薄膜の表面に真空的環境で蒸着的に付着することである。

【0018】注入用プラズマ生成器3は、直流パルス電源5と処理対象Tに電気的に接合して処理対象Tを載置して処理対象そのものを電極化する処理対象接合電極6とから形成されている。処理対象接合電極6は、真空容器1の中に配置され、真空容器1の壁に装着されている電流導入端子7を介して真空容器1の外側に配置されている直流パルス電源5に接続している。成膜用プラズマ生成器4は、高周波電源(RF)8と処理対象接合電極6とから形成されている。注入用プラズマ生成器3の処理対象接合電極6は、成膜用プラズマ生成器4の処理対象接合電極6がそのままに共用され、注入用プラズマ生成器3の処理対象接合電極6は成膜用プラズマ生成器4の処理対象接合電極6に恒等的に同じである。

【0019】真空容器1は、接地されている。高周波電源8は、電流導入端子7を介して処理対象接合電極6に接続している。真空容器1には、ガス導入口9とガス排出口11とが設けられている。処理対象接合電極6は、

実施の本形態では、処理対象Tに密着的に空間的に包囲する内面形状を有していて、誘電体のような電気不導体である。

【0020】電流導入端子7と直流パルス電源5との間には、接合器1が介設されている。電流導入端子7と高周波電源8との間には、同じ接合器1が介設されている。接合器1は、直流パルス電源5の出力である直流パルス電力12と高周波電源8の出力である交流(パルス)電力13を合成し、電流導入端子7を介して処理対象接合電極6にその合成電力を供給する。直流パルス電源5と高周波電源8は、ともに接地されている。接合器1は、直流パルス電力12と交流電力13の相対的時間差を制御する。

【0021】このように恒等的に共用される処理対象接合電極6は、注入用プラズマ生成器3により処理対象Tの周囲にプラズマを生成する基本電極であり、且つ、生成するプラズマのプラズマ密度を補助的に増大させることにより、そのプラズマのプラズマエネルギーを補助的に増大させ、且つ(同時的に)、そのプラズマを静的に又は動的に安定化して制御するためのバイアス電極である。

【0022】図2(a), (b)は、直流パルス電源5と高周波電源8の好ましい電力波形を示している。図2(b)に示されるように、直流パルス電源5は、直流負電圧がVでありそのパルス幅がt1である直流パルス12を周期(充電時間)t2で生成する。高周波電源8は、交流パルス13を周期的に又は連続的に生成する。交流パルス13のrf条件として、周波数がfに設定され、ピーク電圧がKに設定され、パルス幅がt3に設定されている。直流パルス12は、交流パルス13の立ち上がり時刻又は単位パルス幅△tの時間遅れで立ち上がる。

【0023】このような負電圧パルス条件とrf条件を構成するバラメータを調整して、イオン注入エネルギー分布、エネルギーピーク、プラズマ密度を調整することにより、規定成膜条件を制御することができる。直流パルス電力12の周期t2のパルスの繰り返し数により定められるduty比を調整することにより、単位時間に処理対象Tに入射されるイオンフラックスである成膜速度を更に有効に制御することができる。このようなバラメータの大きさは、直流パルス12のパルス幅t1に影響を与える処理対象T(この場合は絶縁体)の表面上の電荷移動速度、処理対象Tとプラズマ中の粒子との衝突に起因する電荷解消速度が考慮されて定められる。

【0024】直流パルス12の幅はμs～msのオーダーであり、その電圧は最大で数十kV程度であることが好ましい。但し、その電流のピーク値は、回路構成要素の設定値以下になるように調整される。直流パルス12の繰り返し幅t2は、数百ppm～数千ppmの程度であることが好ましい。

【0025】真空容器1の中に、成膜用ガス、プラズマ励起用ガス（例示：アルゴン）が導入され、直流パルス電源5と高周波電源8とから処理対象接合電極6に直流パルス電力12と交流電力13が既述の印加条件で投入される。

【0026】図3は、処理対象Tの材質として電気導体を例示している。その印加条件の適正な設定と、不均一放電とアーキ発生がなく高電圧が維持されるガス圧の設定とにより、処理対象Tの周辺領域又はその周辺近傍に処理対象Tの表面に沿って、プラズマPが均一に発生する。

【0027】直流パルス12は、これ自体の高圧による自己放電により、処理対象Tの表面の近傍領域にプラズマPを生成する電気的能力を有している。バイアス電圧を生成する交流パルス13は、直流パルス12により生成されるプラズマの励起エネルギーを更に増大させて、励起種・ラジカルの量を補助的に、且つ、広域的に増大させる。プラズマの存在下でそのプラズマを生成させる電極6と同じ電極6に印加される直流パルス12の自己放電により形成されるプラズマシースは、処理対象Tの表面形状に対応する形状を有していて、多様に異なる形状（例示：凹凸面形状）の処理対象（例示：PETボトル）Tの表層に正イオンを均一に打ち込む電気的加速場を形成する。

【0028】処理対象接合電極6と処理対象接合電極6に電気的に接合する導体の処理対象Tの周辺にプラズマが生成される。直流パルス12に時間的に先行して、交流パルス13が処理対象接合電極6に印加される。交流パルス13の印加に時間的に△tの時間遅れで処理対象接合電極6に直流パルス12が印加される。処理対象Tの周辺のプラズマPの正イオンと電子とは、静電気力を受ける。電子は処理対象Tの表面又はその表面近傍から強力に反発されて処理対象Tから遠ざかり、正イオンが処理対象Tに吸引されて処理対象Tの周囲に残存することに起因するイオンシースにより、イオン化した正イオンは処理対象Tに向かって強力に加速される。このように加速される正イオンは、処理対象Tの表面に注入され、且つ、蒸着される。制御される直流パルス電力12に対して制御される交流パルスの補助的印加は、制御パラメータの制御拘束性を弱め制御条件の設定自由性を高めて、1処理プロセス中でダイナミックにその制御を実行することができる。

【0029】周期t2の直流パルス12の間では、そのイオンシースが解消され、アフターグローによりプラズマPの中で活性化された励起種であり処理対象Tの近傍に存在しているラジカルは、高効率に処理対象Tの表面に到達して膜形成を促進する。このように、本発明によれば、注入の成膜である物理的效果と蒸着の成膜である化学的效果の複合効果により、密着性（化学的效果に対応）と稠密性（物理効果に対応）を持つ新しい物質層を

処理対象Tの表面に高速度で形成することができる。

【0030】図4は、本発明による成膜装置の実施の他の形態を示している。実施の本形態は、実施の既述の形態の高周波電源8が省略されているが、直流パルス電源5が改変されている点で、実施の既述の形態と異なっている。実施の本形態の直流パルス電源5は、負電圧のみの直流パルスではなく、正負バイポーラな直流パルス電力を出力する。処理対象接合電極6の正電圧パルスが印加されている間は、その正電圧パルスにより処理対象Tの周囲にプラズマが生起され、そのプラズマによりCVDによる膜の形成が促進される。正電圧印加の直後の負電圧パルスの印加は、放電を補助する。

【0031】図5は、直流パルス電源5のバイポーラ直流パルスの制御形態を示している。実施の本形態では、正電圧が直流化されている。直流パルス電力12は、正側電圧パルス12-1と負側電圧パルス12-2とから形成されている。正側電圧パルス12-1は、負側電圧パルス12-2により処理対象Tの処理対象接合電極6の内面で処理対象Tに対して蓄積される電気的蓄積を解消することにより、成膜速度を向上させることができる。図5(a)は、正側電圧パルス12-1と負側電圧パルス12-2の電圧絶対値が等しく、且つ、隣り合う2つの負側電圧パルス12-2の真ん中に正側電圧パルス12-1が時間的に位置する制御形態を示している。

【0032】図5(b)は、正側電圧パルス12-1の電圧絶対値が負側電圧パルス12-2の電圧絶対値より小さく、且つ、隣り合う2つの負側電圧パルス12-2の真ん中に正側電圧パルス12-1が時間的に位置する制御形態を示している。相対的電圧強度の比を適正化することにより、イオン蓄積の解消度合いの適正化を可能にして、成膜速度、膜の密着性能、膜の稠密性能を制御的に向上させることができる。

【0033】図5(c)は、正側電圧パルス12-1の電圧絶対値が負側電圧パルス12-2の電圧絶対値より小さく、且つ、隣り合う2つの負側電圧パルス12-2の真ん中に正側電圧パルス12-1が時間的に位置せず、負側電圧パルス12-2が正側電圧パルス12-1に対して時間的に先行する時間幅は、正側電圧パルス12-1が負側電圧パルス12-2に対して時間的に先行する時間幅と異なり、特に、負側電圧パルス12-2が正側電圧パルス12-1に対して時間的に先行する時間幅は、正側電圧パルス12-1が負側電圧パルス12-2に対して時間的に先行する時間幅より広く、イオン蓄積のタイミングとその解消度合いが制御されている。

【0034】図5に示される制御形態に限られず、両パルス12-1、2の時間的密度の変更により、それぞれのデューティとイオン蓄積タイミングとイオン蓄積解消のタイミングを制御することができる。

【0035】図6は、本発明による他の成膜装置の実施の形態を示している。実施の本形態は、実施の図1対応

形態の直流パルス電源5が正負バイポーラな直流パルス電源5に変更されている点で実施の図1対応形態と異なっている。実施の本形態は、実施の図1対応形態の直流パルス電圧に更に正の直流(バイアス)電圧が付加されている。実施の本形態は、正電圧をより細かく制御し、制御パラメータの数の増加により、成膜速度と膜の密着性能と膜の稠密性能とをそれぞれにより向上させることができる。制御パラメータの数の増加は、処理対象T'を誘電体の中空容器Tに限ることなく、多様な物品の成膜処理の有効化を促進する。

【0036】図7は、本発明による成膜装置の実施の更に他の形態を示している。実施の本形態の高周波電源8は、連続RF電源、又は、長時間パルスRF電源として提供されている。高周波電源8には、電源ソース15と絶縁トランス14とが付随している。実施の本形態は、交流電力13として連続パルス又は長時間パルスを生成させることにより、プラズマ生成のための放電時間を延長することができる。交流電力13の放電時間を数μs～連続で制御することによる放電時間の延長により、直流パルス電力12と交流電力13とが時間的に重なる実施の本形態では、高周波電源8を絶縁トランス14により絶縁する必要がある。

【0037】図8は、本発明による成膜装置の実施の更に他の形態を示している。実施の本態は、直流パルス電源5が絶縁され高周波電源8に可変直流電源18が追加されている点で、実施の図7の形態と異なっている。他の電源ソース17と他の絶縁トランス16とが追加されている。絶縁トランス16は、直流パルス電源5と電源ソース17との間に介設されている。絶縁トランス14が出力する可変直流出力は、高周波電源8に入力してそのままに高周波電源8から出力される。直流パルス電源5と高周波電源8とが並列に接続されて構成される交流直流混成電力に更に可変直流電力が混成されて、処理対象接合電極6に供給される。絶縁トランス16の追加により、連続可変直流電力の混成投入が可能である。連続可変直流電力の混成投入により、処理対象接合電極6には連続直流による電圧が印加され、プラズマ生成を更に安定化することができる。

【0038】実施の本形態は、可変直流電源18により負の連続バイアスが処理対象接合電極6に印加され、直流パルス電力12が印加されていない時間帯でイオン注入が可能であり、直流パルス電力12が印加されている間はより電圧が高められた高電圧でイオンを注入することができ、高速成膜時の膜質の維持とその向上が可能である。

【0039】図9は、本発明による成膜装置の実施の更に他の形態示している。実施の本形態は、図8の高周波電源8が省略されている点で、実施の図8の形態と異なっている。実施の本形態は、実施の図8の形態に比べて、制御パラメータの数が減少するが、バイポーラに正

負直流パルス電力が処理対象接合電極6に印加され、正直流パルス電力で放電が制御され、負直流パルス電力でイオン注入が実現される点は、本発明による成膜装置の実施の全形態に共通している。

【0040】膜質(密着性、稠密性、硬質性のような物理的性質)と処理速度とは、直流パルス電力12のデューティ、直流パルス電力12のパルス幅、交流電力13のデューティ、直流パルス電力12と交流電力13との間の時間差、直流パルス電力12のパルス電圧、交流電力13のパルス電圧、直流パルス電力12のパルス電圧と交流電力13のパルス電圧の相対差で規定される。交流電力13と直流パルス電力12との組合せにより、制御パラメータの制御の組合せが累乗的に増加し、変数の増大により、より多くの制御対象変数の数を増大させることができ、複数の膜質と処理速度とを同時的に制御することができる。ガス圧は、硬質と処理速度(成膜速度)の制御の他に、放電アーケの回避のために適正に設定される。

【0041】負電圧パルス又はバイポーラパルスと交流電圧を同じ電極である処理対象接合電極6に印加することは、負電圧印加電極6にプラズマのイオン(正イオン)を引きつけ、負電圧印加電極6の負電荷が周囲のプラズマの雰囲気を受けて処理対象接合電極6の表面又は内面で均一に分散して、その面に沿った状態でプラズマが生成される。直流電圧がパルス化されて休止期間が存在し、処理対象接合電極6の表面の電子の自己反発分散と集合が繰り返される間に、正イオンが処理対象T'の表面に激突して、イオン注入効果が発揮される。このように、堆積と注入とが両立して、稠密的であり且つ密着的である膜が処理対象T'に形成される。プラズマ存在下の負電圧の印加は、容器の形状に沿って形成されるイオンシースは、正イオンを処理対象T'に向けて処理対象T'の表面に対して均等な加速度の加速を助長し、注入の均一性を助長する。このように、成膜速度と膜質が、処理対象T'の面の全領域で均一化され、均一性の点でも膜質が向上する。このような効果は、処理対象が3次元的に複雑な形状である場合に特に強い。特に強い効果を受ける処理対象として、PETボトルの内面皮膜が好適に示される。

【0042】処理対象T'が、電気的絶縁性物体である場合、既述のように形成されるイオンシースにより正イオンが処理対象T'である容器の内壁表面に射突して、同時に、電荷蓄積により表面電位が正方向に移行し、ついには到来するイオンが反発される可能性があり、印加される負パルス電圧のパルス幅は、絶縁体表面の電荷移動度、その他の粒子の衝突などによる電荷解消時間に制限されるが、その制限が正電圧パルスの印加と交流電圧の印加の周期の制御により緩和されることとは、本発明に付随する他の効果である。このような制限は、導電性の50処理対象に対してはない。

11

【0043】本発明による成膜装置は、下記効果形態を有している。

(1) 負電圧直流パルスと、負電圧直流パルスが印加されていない時間帯の正電圧とが電極に印加され、正電圧印加のプラズマCVD効果による堆積と、負電圧印加の正イオン加速効果による注入との2つの作用の繰り返しにより、制御パラメータの数が増加し、膜質の向上が可能であり、更に、高速正膜時の膜質の向上を期待することができる。正電圧は、バイポーラ直流パルスの正側のパルスとして得ることができる。ここで、直流とは、単位時間当たりのパルス数と、パルス幅と、パルスの高さの同時制御が可能である電流であり、一般的には、デジタル化されている矩形波が例示され、交流のサイン波形電流ではない。

【0044】(2) 交流電力と正電圧パルスの印加により、処理面に沿った放電に基づくプラズマCVDによる成膜速度を向上し、イオン注入効果により、膜の密着性と稠密性の向上を実現することができる。

【0045】(3) 交流電圧の印加とバイポーラ直流電圧の印加により、正電圧印加時にプラズマ正規を強化してCVDプロセスの進行を促進し、負電圧印加により、イオンシースを形成して処理面に均一なプラズマ層を形成しながら、放電補助とイオン注入とを促進することができる。

(4) 可変式直流電圧の印加により、連続的なイオン注入を実現し、負電圧パルス印加の付加により、高電圧イオン注入が可能であり、成膜速度の向上と物性(膜質)改善とを効果的に両立させることができる。

【0046】

【実施例】図1に示される電極6は、絶縁体又はアース電極で被覆され、電極に対する成膜と電極の放電の回避のためにシールドされる。ガス導入口9は、真空容器1の中まで引き込まれる。処理対象Tが電気導体であれば処理対象Tが処理対象接合電極6を兼ねる。ガス導入口9の真空容器1の中の端部は、余分なガス放電と炭素汚染の防止のために、処理対象接合電極6の中に入らず、且つ、容器である処理対象Tの中に入らない。真空容器1は、その中の真空中度が10のマイナス4乗より高真空化され得るもののが用いられる。処理対象接合電極6には、 $\mu\text{s} \sim \text{m}\text{s}$ の幅の負電圧が印加される。直流パルス電源5は、アースに接地される。直流パルス電力12が休止している(存在していない)間に、交流電力13が処理対象接合電極6に印加される。直流パルス電力12

12

の繰り返しと交流電力13の繰り返しとは、数百ppS～数千ppSの程度である。図1と図2に示される実施の形態は、容器の処理に限定されて適用される。

【0047】

【発明の効果】本発明による成膜装置は、制御変数の増大により膜質と成膜を制御することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明による成膜装置の実施の形態を示す断面図である。

10 【図2】図2は、交流パルスと直流パルスをそれぞれに示すグラフである。

【図3】図3は、イオンシースの生成を示す断面図である。

【図4】図4は、本発明による成膜装置の実施の他の形態を示す断面図である。

【図5】図5(a), (b), (c)は、バイポーラ直流パルスをそれぞれに示すグラフである。

【図6】図6は、本発明による成膜装置の実施の更に他の形態を示す断面図である。

20 【図7】図7は、本発明による成膜装置の実施の更に他の形態を示す断面図である。

【図8】図8は、本発明による成膜装置の実施の更に他の形態を示す断面図である。

【図9】図9は、本発明による成膜装置の実施の更に他の形態を示す断面図である。

【図10】図10は、公知装置を示す断面図である。

【図11】図11は、他の公知装置を示す断面図である。

【図12】図12は、更に他の公知装置を示す断面図である。

【符号の説明】

1…真空容器

5…バイポーラパルス電源(直流パルス電源)

6…電極

8…交流パルス電源

10…接合器

12…直流パルス電圧

13…交流電圧

14, 16…トランジスタ

15, 17…電源ソース

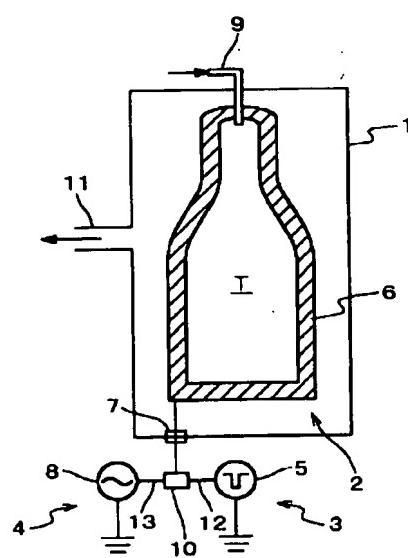
T…処理対象(中空容器)

T'…処理対象

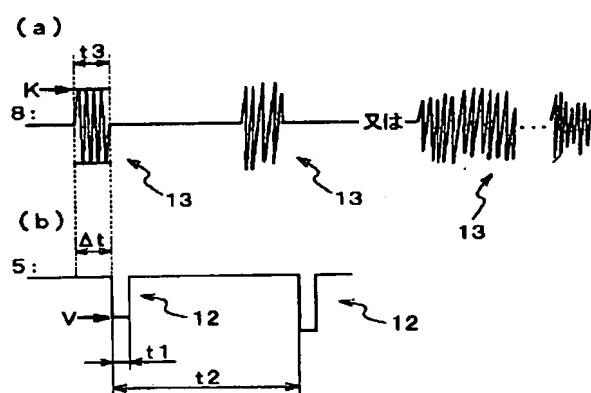
30

40

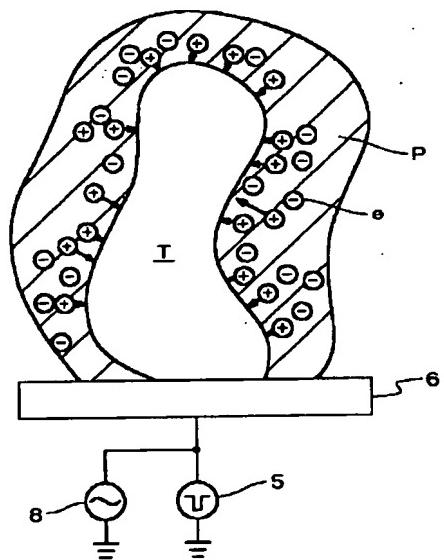
【図1】



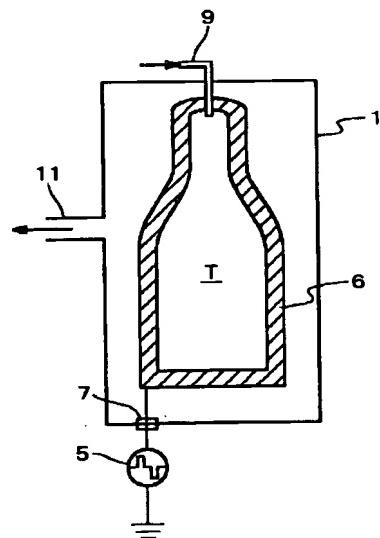
【図2】



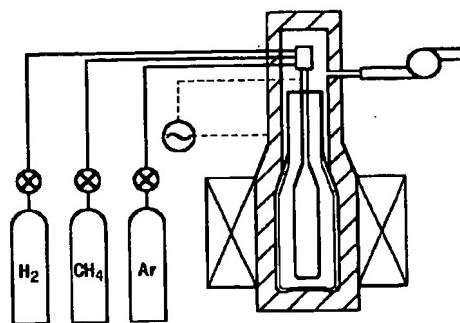
【図3】



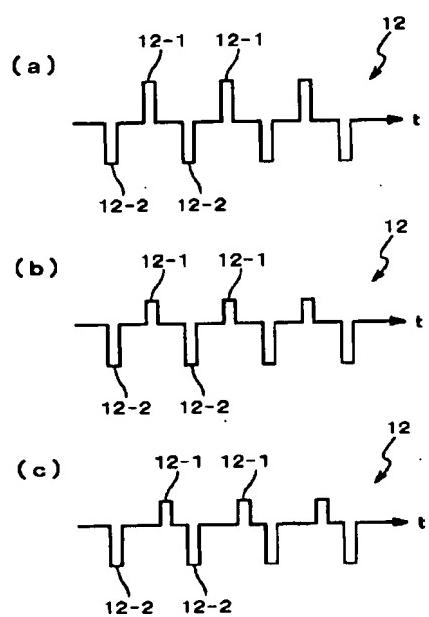
【図4】



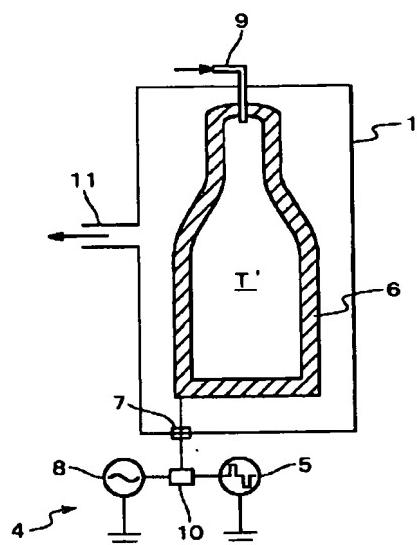
【図11】



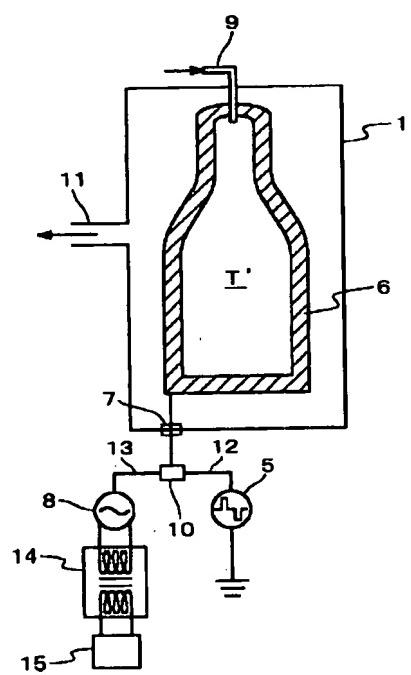
【図5】



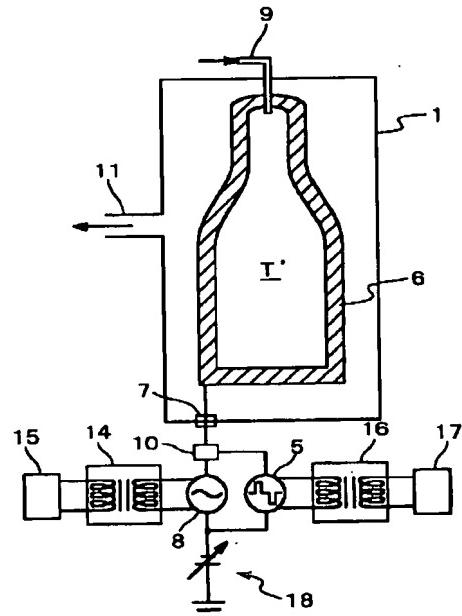
【図6】



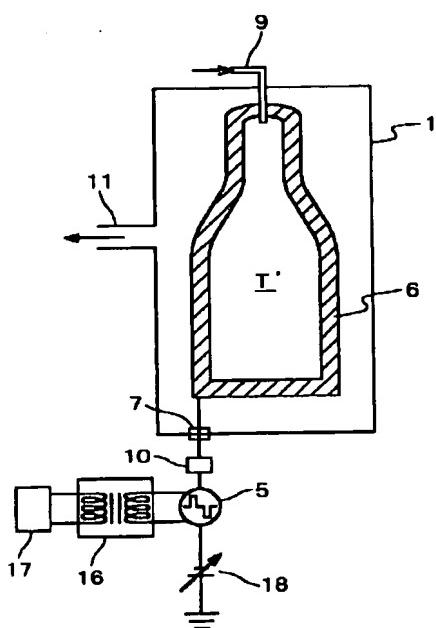
【図7】



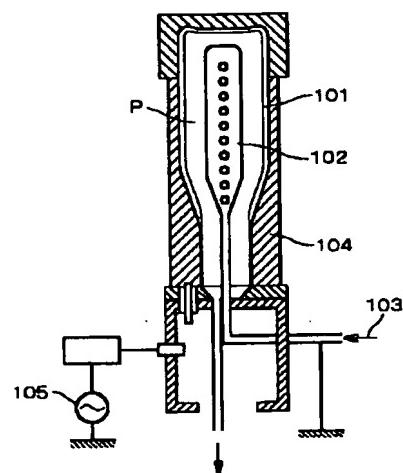
【図8】



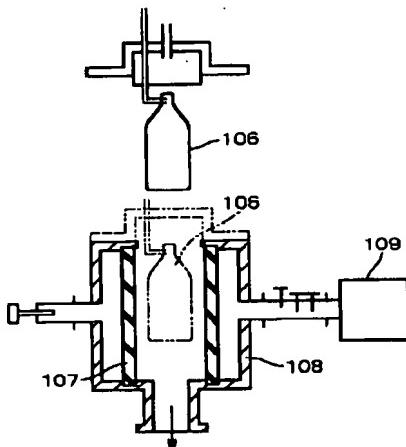
【図9】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.  
// C08L 101:00

識別記号

F I  
C08L 101:00

コード(参考)

(72)発明者 吉田 光宏  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内(72)発明者 浅原 裕司  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 桂 敏明  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 田中 武  
広島県広島市佐伯区三宅二丁目1-1 広  
島工業大学内

(72)発明者 高木 俊宣  
広島県広島市佐伯区三宅二丁目1-1 広  
島工業大学内

F ターム(参考) 3E062 AA09 AB02 AB14 JA01 JA07  
JB24  
4F006 AA11 AA31 AB72 BA00 BA02  
BA05 CA00 DA01  
4K030 CA07 CA15 EA06 FA01 FA03  
JA17 KA41